N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
1139

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée
A LA FACULTE DES SCIENCES
de PARIS

par

Vincent PLICHON

pour obtenir
le grade de Docteur es-Sciences

Sujet de la Thèse : "Les Réactions acides-bases et électrochimiques dans les mélanges nitrométhane-acide acétique et anhydride acétique-acide acétique".

soutenue le 11 Janvier 1966 devant la Commission d'Examen :

MM. J. BENARD — Président
P. SOUCHAY — Examinateurs
G. CHARLOT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546023_0034

Extrait du *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1967, n° 7, p. 2382.

N° 424. — Réactions acides-bases dans les mélanges nitrométhane-acide acétique (*),

par Vincent Plichon.

(Laboratoire de Chimie analytique de la Faculté des Sciences de Paris associé au CNRS, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

(Manuscrit reçu le 17.3.67.)

Une mise au point sur les réactions acides-bases dans le nitrométhane a été faite en groupant les résultats publiés dans la littérature et certains résultats non publiés, sous forme d'échelles d'acidité. L'influence des ions méthazonate sur la limite en milieu basique du domaine d'acidité a été examinée.

Par spectrophotométrie et potentiométrie, on a établi l'échelle d'acidité (17 bases et 3 acides) dans le mélange nitrométhane — 5 % d'acide acétique. Dans les mélanges de composition variée (0,1 à 100 % d'acide acétique), on a déterminé les limites du domaine d'adicité et les variations relatives du pK d'acides non chargés (H_2SO_4, H_3PO_4, bleu de thymol) vis-à-vis de bases non chargées (dichloro-2,4 nitro-6 aniline, chloro-4 nitro-2 aniline, *p*- et *m*-nitraniline, antipyrine). Entre 30 et 100 % d'acide acétique, les variations sont inférieures à 0,3 unité de pK. Dans les mélanges contenant moins de 20 % d'acide acétique, les phénomènes d'association deviennent prépondérants. L'amélioration du pouvoir solvatant par addition d'acide acétique au nitrométhane est examinée.

Introduction.

Les travaux effectués sur le nitrométhane ont montré que son faible pouvoir solvatant n'est pas un inconvénient négligeable : outre la faible solubilité des composés minéraux, on constate que les électrolytes sont peu dissociés malgré la valeur élevée de la constante diélectrique ($\varepsilon = 38$). Suivant les indications de Parker (1), nous avons pensé que l'addition d'une faible quantité d'un solvant capable de former des liaisons hydrogène énergiques, tel que l'acide acétique, pourrait améliorer le pouvoir solvatant du milieu. Mais la présence d'acide acétique, base plus forte et acide plus fort que le nitrométhane, limite alors l'étendue du domaine d'acidité. Afin d'analyser cette influence, nous avons entrepris l'étude des réactions acides-bases dans les mélanges nitrométhane-acide acétique. Ce travail fait partie d'une thèse de Doctorat (2) et fait suite à une série de mémoires sur les réactions électrochimiques dans les mélanges anhydride acétique-acide acétique (3, 4, 5).

Dans ce mémoire, nous avons rassemblé les renseignements bibliographiques concernant le nitrométhane auxquels nous avons joint quelques résultats non publiés (6). Nous avons ensuite rappelé une présentation commode des échelles d'acidité dans les mélanges de solvants, sous la forme de diagrammes pH-1/ε, où l'on porte les pH en fonction de l'inverse de la constante diélectrique ε. Nos résultats expérimentaux ont permis d'établir ce diagramme dans le cas des mélanges nitrométhane-acide acétique.

I. — Réactions acides-bases dans le nitrométhane.

Bien que de nombreux chercheurs aient utilisé le nitrométhane pour titrer des bases faibles, il n'existe aucune étude systématique des réactions acides-bases dans ce solvant. Les résultats déjà obtenus indiquent que les réactions ne sont pas aussi simples que dans l'eau, en raison du comportement des acides et de l'instabilité du solvant. Pour tenter d'expliquer certaines anomalies relevées par plusieurs auteurs, nous avons rassemblé les renseignements concernant à la fois la basicité ou l'acidité du composé lui-même, et les réactions acides-bases dans ce solvant.

(*) Étude effectuée dans le cadre de la Recherche Coopérative sur programme n° 20 du CNRS.

Ces renseignements, que nous avons groupés sous forme d'échelles de pH dans l'eau et le nitrométhane, mettent en relief le rôle des différentes formes acides du nitrométhane dans la limitation du domaine d'acidité. La faible solubilité des substances minérales constituant un inconvénient non négligeable de ce solvant, nous avons jugé utile de rassembler, en outre, les solubilités déjà connues (tableau I).

TABLEAU I

Solubilités dans le nitrométhane.

Composé	Solubilité	Réf.
H_2O	1,4 % à 16 °C	23
	2 % à 25 °C	19,27
	autres temp.	23
	CH_3NO_2 + AcOH	24
$LiClO_4$	$> 10^{-1}$ M	25
$MgClO_4$	$> 10^{-1}$ M	25
$NaClO_4$	$< 5.10^{-2}$ M	27 (**)
$CsClO_4$	$> 9.10^{-3}$ M	27 (**)
$KClO_4$	$1,96.10^{-3}$ M	27 (**)
$RbClO_4$	$2,88.10^{-3}$ M	27 (**)
Me_4NClO_4	$\# 9.10^{-2}$ M	6
$NaReO_4$	$4,29.10^{-4}$ M	27 (**)
$KReO_4$	$3,74.10^{-4}$ M	27 (**)
$RbReO_4$	$9,05.10^{-4}$ M	27 (**)
$CsReO_4$	$1,16.10^{-3}$ M	27 (**)
$Cu(NO_3)_2$	5,1 g/100 g	28
$AgNO_3$	négligeable	28
$Zn(NO_3)_2$	0,45 g/100 g	28
$Bu_3EtN(NO_3)$	$> 10^{-1}$ M	25
Me_4NCl	8.10^{-2} M	25
$LiCl$	10^{-4} M	33
$CoCl_2$	0,01 g/100 g	29
$NiCl_2$	0,00 g/100 g	29
$AlCl_3$	∞ (*)	30
$AlBr_3$	∞ (*)	32
$TiBr_4$	∞ (*)	31
TiF_4	∞ (*)	31
LiI	$> 9.10^{-5}$ M	27
LiAcO	2.10^{-5} M	33
$KMnO_4$	négligeable	33
acides gras		34

(*) Le signe ∞ signifie qu'il est possible d'obtenir un complexe sel-nitrométhane solide.

(**) Les auteurs ont aussi publié ces solubilités en présence d'eau (1,3 molaire).

A. — *Acidité et basicité du nitrométhane.*

Le nitrométhane est une base très faible. Gillespie a déterminé son pK dans l'acide sulfurique (8) : $pK_B = 2{,}65$ dans H_2SO_4, ce qui correspond à $pK_A = -12{,}0$ dans l'eau.

Le nitrométhane est aussi un acide, et comme toutes les nitroparaffines, existe sous deux formes tautomères, la forme nitro-, CH_3NO_2 et la forme aci-, $CH_2 = NO_2H$. Turnbull et Maron (9) ont étudié les différents équilibres qui peuvent rendre compte de l'acidité du nitrométhane dans l'eau; il résulte de leurs travaux, ainsi que de ceux de Wheland et Farr (10) et de Junell [cité par (9)] que l'équilibre entre forme nitro- et forme aci- est très déplacé en faveur de la première :

$$CH_3 - NO_2 \rightleftharpoons CH_2 = NO_2H$$

$$K_T = \frac{|CH_2 = NO_2H|}{|CH_3NO_2|} = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$$

et que l'acidité du nitrométhane dans l'eau peut être globalement définie par la réaction rapide :

$$CH_3 - NO_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_2 = NO_2^- + H_3O^+$$

$$K = \frac{|CH_2 = NO_2^-|\,|H_3O^+|}{|CH_3 - NO_2|}$$

avec $pK = 10{,}2$. Le nitrométhane n'est donc pas un acide de force négligeable. On connaît ses sels alcalins solides (11, 12). Pour le couple hypothétique $CH_2 = NO_2H/CH_2 = NO_2^-$, le calcul conduit à $pK_A = 3{,}2$.

En milieu aqueux très basique (pH > 10), l'anion $CH_2NO_2^-$ n'est pas stable. Il se transforme lentement en méthazonate (22, 13, 14, 15). Morgan (16) a mis en évidence l'existence de deux méthazonates, le mono et le disel; $CH_2NO_2^-$ que l'on obtient en milieu basique, se transforme en diméthazonate :

$$2\,CH_2NO_2^- \rightleftharpoons N_2O_3C_2H_2^{2-} + H_2O.$$

La neutralisation du diméthazonate par les protons conduit successivement au monométhazonate, puis à l'acide méthazonique, dont on connaît les mono et disels alcalins hexahydratés (16).

$$N_2O_3C_2H_2^{2-} + H^+ \rightleftharpoons N_2O_3C_2H_3^- \quad pK = 4$$

$$N_2O_3C_2H_3^- + H^+ \rightleftharpoons N_2O_3C_2H_4 \quad pK = 10$$

L'acide méthazonique solide est instable, et se décompose rapidement. En solution aqueuse, cette évolution est lente, puisque environ la moitié de l'acide est transformée en dérivé nitré en 5 h.

Les réactions de transformation des structures du type nitré aux structures du type méthazonique ou réciproquement sont lentes. On peut cependant dire que sont stables à la longue, les structures du type méthazonique en milieu basique, et les structures du type nitré en milieu acide.

Nous avons rassemblé les pK_{H_2O} des différents couples acides-bases sur l'échelle de pH dans l'eau représentée figure 1, l'échelle d'acidité dans le nitrométhane étant commentée dans le paragraphe suivant.

B. — *Réactions acides-bases dans le nitrométhane.*

Ce que nous venons de voir laisse présumer que le solvant nitrométhane permet d'atteindre des milieux très acides, mais qu'en milieu basique, l'apparition des méthazonates peut rendre les réactions plus complexes.

1) *Milieux acides, limitation par la basicité du solvant.*

A l'exception de l'acide perchlorique, les acides minéraux classiques sont faibles dans le nitrométhane (H_2SO_4 (21), HCl (17, 18), HSCN, HNO_3 (19)). Van Looy et Hammett (21) ont déterminé pour H_2SO_4 la fonction d'acidité H_0 : $H_0 = -7{,}25$ pour $H_2SO_4 = 1$ M.

Le comportement des acides minéraux dans le nitrométhane est rendu complexe par suite de l'existence d'association entre les anions formés et les molécules d'acide. Hammett (21) a montré que H_2SO_4 réagit sur une base B selon la réaction :

$$_3H_2SO_4 + B \rightleftharpoons HB^{+}{-}HSO_4(H_2SO_4)_2$$

et Pocker (17) que HCl est faiblement ionisé selon la réaction :

$$_2HCl + \text{solvant} \rightleftharpoons H^+{}_sHCl_2^-.$$

$HClO_4$ ne semble pas donner lieu à de tels phénomènes d'association, mais ne serait pas complètement dissocié (19). Le problème lié à l'utilisation de cet acide provient de l'impossibilité d'avoir un produit commercial anhydre. Plusieurs auteurs préfèrent utiliser $HClO_4$ sans le déshydrater. Le domaine d'acidité est alors limité par la basicité de l'eau (par convention $|H_3O^+| = 1$), soit

$$pK_{H_2O} = -3 \text{ (6, 20)}.$$

Un mode de déshydratation de $HClO_4$ très utilisé consiste à neutraliser l'eau par de l'anhydride acétique qui est transformé en acide acétique. Le domaine d'acidité est alors limité par la basicité de l'acide acétique ($|AcOH_2^+| = 1$), ce qui correspond à $pK_{H_2O} = -6{,}2$. (Voir résultats expérimentaux). Ces limites sont reportées sur l'échelle approximative de la figure 1.

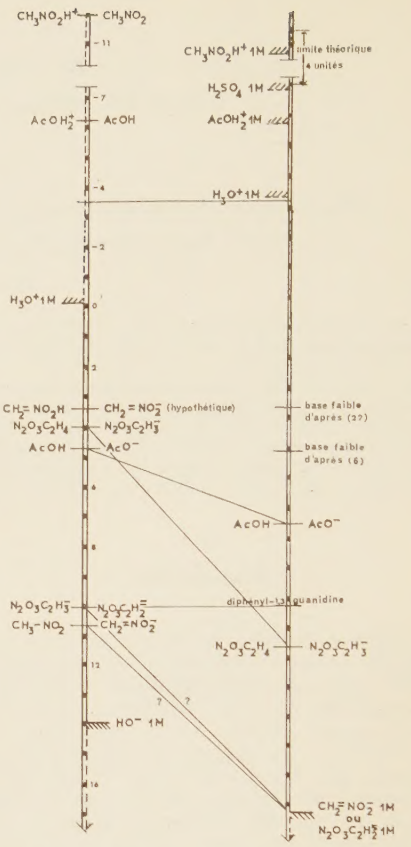

Fig. 1. — Échelles d'acidité dans l'eau et le nitrométhane.

Cette échelle et celle de la figure 2 ont été établies en transformant en pK les potentiels à une électrode de verre de demi-neutralisation $E^{1/2}$ de bases par $HClO_4$: $\Delta E^{1/2} = 0{,}078\ \Delta pK$.

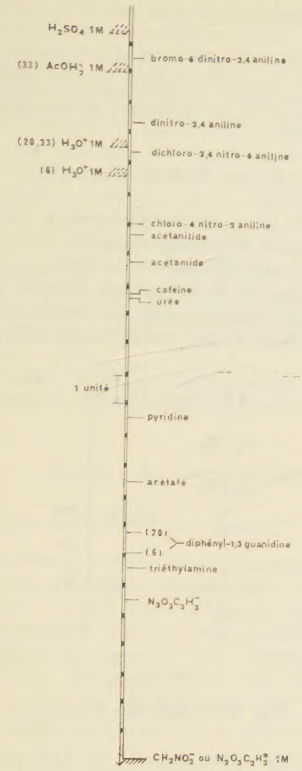

Fig. 2. — Échelle d'acidité dans le nitrométhane d'après Hammett et Van Looy (21), Streuli (20), et Serve (6).

La valeur 0,078 provient des résultats de Streuli (20) et de nos propres résultats (voir potentiométrie à l'électrode de verre à remplissage aqueux). Nous avons ensuite classé chaque base par rapport à une base de référence classée elle-même à la valeur connue de pK_{H_2O}. La base de référence a été choisie vers le milieu du domaine étudié par chaque auteur, c'est-à-dire la diphénylguanidine ($pK_{H_2O} = 10{,}0$) pour Serve (6) et la pyridine ($pK_{H_2O} = 5{,}3$) pour Streuli (20). Les bases étudiées par Van Looy et Hammett (21) ont été classées aux valeurs de H_0 indiquées par ces auteurs.

2) *Limitation par les propriétés acides du solvant.*

Le domaine d'acidité est théoriquement limité du côté des bases fortes par le couple $CH_3 — NO_2/CH_2 = NO_2^-$, cet ion pouvant se transformer en diméthazonate. Comme le pK_{H_2O} de ce couple est 10,2 et en tenant compte de l'influence de la constante diélectrique, on aurait pu espérer atteindre des milieux assez basiques.

En effet, Streuli (20) n'a pas observé de limitation par les propriétés acides du solvant, de la force des bases de $pK_{H_2O} < 11$. Serve (6, 7) a atteint des milieux beaucoup plus basiques en utilisant des solutions de Et_4NOH. Cette base est forte dans le nitrométhane, mais il n'a pas été possible de préciser expérimentalement si elle conduit aux ions $CH_2 = NO_2^-$ ou au diméthazonate. Sur l'échelle de la figure 1 sont reportées la limitation correspondante, la position des ions monométhazonate et du couple $AcOH/AcO^-$ qui intervient pour limiter le domaine lorsque le nitrométhane contient de l'acide acétique. Le classement de ces couples a été déduit des courbes de titrages des bases par $HClO_4$ effectués par Serve (6).

La comparaison des échelles dans l'eau et dans le nitrométhane ne permet pas de choisir entre la limitation par $CH_2 = NO_2^-$ ou par l'ion diméthazonate. En effet, si l'influence de la constante diélectrique, plus grande sur le pK du diméthazonate chargé deux fois négativement, plaide en faveur de la limitation par $CH_2 = NO_2^-$, la cinétique des réactions vient tempérer ces prévisions même qualitatives. En revanche, que l'ion monométhazonate ne soit pas une base forte n'est pas surprenant.

Les bases ne sont pas stables dans le nitrométhane. Chatten (22) a le premier observé que les bases de $pK_{H_2O} > 3$ titrées par $HClO_4$ présentent deux sauts de potentiel. Continuant ces expériences, Serve (6) a souligné l'importance du temps : une solution de diphénylguanidine fraîchement préparée et rapidement titrée présente un seul saut de potentiel, correspondant à une base de force moyenne comme l'est la diphénylguanidine; mais si on attend quelques heures après la mise en solution avant de titrer cette base, on observe un dédoublement du saut de potentiel, la longueur relative des deux paliers dépendant du temps d'attente. Le deuxième palier correspond à la neutralisation d'une base faible ($pK_{H_2O} = 5$ environ). A la longue, on n'observe plus que cette base faible qui n'a pas été identifiée. Malgré l'apparition d'une coloration jaune, qui laisserait supposer la présence de méthazonate, la valeur des potentiels montre que cette base est beaucoup plus faible que le monométhazonate de tétraméthylammonium et *a fortiori* que l'ion diméthazonate, encore plus basique; ceci est en accord avec les prévisions que l'on peut faire en comparant les échelles de pH dans l'eau et le nitrométhane.

Pour résumer, on peut dire que les limites du domaine d'acidité du nitrométhane ne sont pas encore parfaitement connues : la limite théorique $|HCH_3NO_2^+| = 1$, située approximativement vers $pK_{H_2O} = -10{,}5$, n'a pas été atteinte expérimentalement et la limite par les propriétés acides du solvant met en jeu des réactions lentes encore mal expliquées.

II. — Constantes et échelles d'acidité.

Les mélanges nitrométhane-acide acétique comprennent des mélanges peu, moyennement et assez dissociants; on ne peut y utiliser les constantes d'acidité classiques qui ne tiennent pas compte de l'existence possible de paires d'ions et ne sont valables que dans les milieux dissociants. Il est possible en revanche de donner une signification à des constantes globales mesurables expérimentalement, et cela quel que soit le pouvoir dissociant du milieu. Ce sont ces constantes qui nous ont servi dans ce mémoire et nous en rappellerons les définitions, justifiées par ailleurs (2).

A. — *Constantes d'acidité et de basicité.*

1) *Bases non chargées.*

La force d'une base B non chargée vis-à-vis d'un acide fort choisi arbitrairement, $HClO_4$ par exemple, est caractérisée en milieu dissociant par le pK de la réaction :

$$B + H^+ \rightleftharpoons HB^+$$
$$K = \frac{|B|\,|H^+|}{|HB^+|}$$

et en milieu peu dissociant, par le pK de la réaction :

$$B + HClO_4 \rightleftharpoons HBClO_4$$
$$K = \frac{|B|\,|HClO_4|}{|HBClO_4|}.$$

En supposant égaux à 1 les coefficients d'activité, on peut donc dans tous les cas appeler constante d'acidité K de la base B l'expression :

$$K = \frac{C_{base} \cdot C_{HClO_4}}{C_{acide}}$$

C_{base} et C_{acide} : concentrations totales des formes basiques et acides de la base étudiée (ions libres + paires d'ions).
C_{HClO_4} : concentration totale de l'acide perchlorique qui n'a pas réagi sur la base (ions libres + paires d'ions).

En milieu dissociant, K est la constante d'acidité K_A classique, en milieu peu dissociant, la constante d'équilibre portée sur l'échelle de $pHClO_4$ et en milieu moyennement dissociant la « constante d'acidité potentielle » définie par ailleurs (2).

Rappelons qu'on définit une échelle de $pHClO_4$ en milieu peu dissociant en classant, par analogie avec l'échelle de pH, toutes les bases non chargées B par ordre de pK, K constante de la réaction entre une base B et $HClO_4$. Cette échelle permet de prévoir toutes les réactions telles que (fig. 3)

$$B_1HClO_4 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + B_2HClO_4$$
$$pK = pK_2 - pK_1.$$

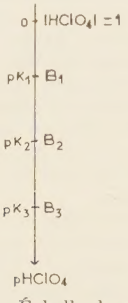

Fig. 3. — Échelle de $pHClO_4$.

Ayant choisi arbitrairement un acétate, base forte dans les mélanges nitrométhane-acide acétique, nous appelons constante de basicité K_B de la base B l'expression :

$$K_B = \frac{C_{acétate} \cdot C_{acide}}{C_{perchlorate} \cdot C_{base}}$$

$C_{perchlorate}$ et $C_{acétate}$: concentrations totales en perchlorate et en acétate (ions libres + paires d'ions).

En milieu peu dissociant, K_B est la constante de la réaction :

$$B + AcOH + M^+{-}ClO_4 \rightleftharpoons HB^+{-}ClO_4 + M^+{-}AcO.$$

En milieu dissociant, on peut mettre K_B sous la forme :

$$K_B = \frac{C_{AcO^-} \cdot C_{HB^+}}{C_B} \Big/ C_{ClO_4^-}.$$

Si le milieu est tamponné en ClO_4^-, la quantité déterminée expérimentalement est, à un facteur connu près, la constante de basicité classique de la base B.

2) *Acides non chargés.*

On fait réagir l'acide non chargé HA sur un indicateur coloré non chargé B et on détermine K :

$$K = \frac{C_{HA} \cdot C_{base}}{C_{acide}}$$

C_{HA}, C_{base} et C_{acide} concentrations de l'acide HA et des formes basiques et acides de l'indicateur coloré B (ions libres + paires d'ions).

En milieu peu dissociant, K est la constante de la réaction entre HA et B :

$$HA + B \rightleftharpoons HB^+A^-.$$

En milieu dissociant, K n'est plus une constante puisque la seule quantité théoriquement constante est, en supposant que les coefficients d'activité ne varient pas, le pK de la réaction :

$$HA + B \rightleftharpoons HB^+ + A^-$$
$$k = \frac{C_{HA} \cdot C_{base}}{C_{A^-} \cdot C_{acide}}.$$

Dans les milieux riches en nitrométhane, par conséquent de constante diélectrique élevée, ($\varepsilon > 35$), les grandeurs K que nous avons déterminées expérimentalement sont cependant des constantes. Ce fait signifie probablement que les paires d'ions sont peu dissociées, soit que les produits des réactions acides-bases soient partiellement moléculaires, ou bien que ces milieux soient moins dissociants que ne le laisse prévoir leur constante diélectrique.

B. — *Échelle d'acidité.*

Quel que soit le pouvoir dissociant du milieu, nous définissons l'échelle d'acidité dans ce milieu de la façon suivante : sur un axe gradué en $-\log C_{HClO_4}$, on classe les bases non chargées B à la valeur du pK précédemment défini (fig. 4). On classe ensuite les acides non chargés HA par rapport à la base B qui a servi pour déterminer son pK (fig. 4).

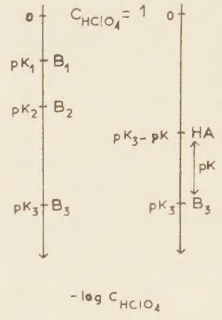

Fig. 4. — Échelles d'acidité.

La définition de cette échelle ne fait pas intervenir le pouvoir dissociant du milieu, c'est-à-dire qu'il n'est pas nécessaire de savoir s'il existe en solution des ions libres (mélanges riches en nitrométhane) ou des paires d'ions (mélanges riches en acide acétique).

Pour les bases non chargées B, cette échelle est en milieu dissociant l'échelle de pH classique, en milieu peu dissociant l'échelle de $pHClO_4$. En revanche, la signification théorique du classement des acides non chargés HA n'est que qualitative.

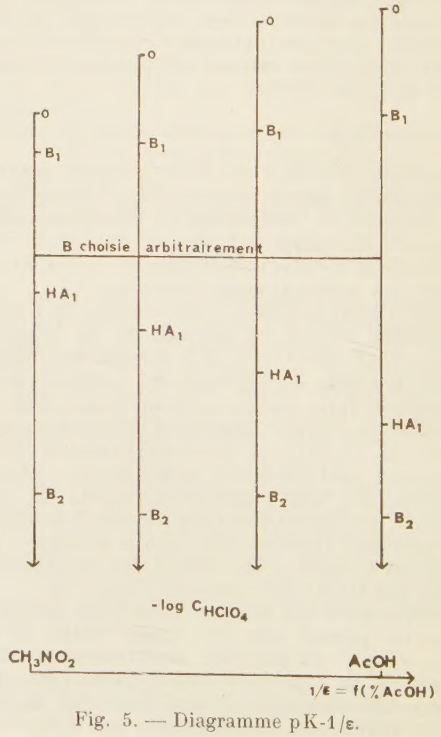

Fig. 5. — Diagramme pK-1/ε.

C. — *Représentation graphique.*

Pour comparer les échelles d'acidité dans les différents mélanges nitrométhane-acide acétique, il est commode de les placer côte à côte, sous forme d'un diagramme échelle d'acidité — composition du milieu, diagramme où l'on porte les pK en fonction du % d'acide acétique. Il est préférable de graduer l'axe des abscisses non pas en % AcOH, mais linéairement en $1/\varepsilon$, ε constante diélectrique du milieu reliée à sa composition (38). On tient compte de cette façon de l'influence de ε sur le pK des acides non chargés (35). La constante diélectrique ne modifiant pas, en principe, la force des bases B non chargées (35), on choisit arbitrairement une base B que l'on place au même niveau sur toutes les échelles (fig. 5). On obtient ainsi le diagramme pK — $1/\varepsilon$.

Tous les autres couples acides-bases sont classés par rapport à la base B arbitrairement choisie.

D. — *Étendue du domaine d'acidité.*

Limitation par la basicité du milieu.

La limite conventionnelle habituellement admise correspond à une concentration molaire en acide fort(*), soit $-\log C_{HClO_4} = 0$. C'est donc l'origine de l'échelle d'acidité. Plusieurs auteurs (39, 40, 41), ont montré que lorsque l'on peut négliger la basicité d'un solvant (nitrométhane $pK_{H_2O} = -12{,}0$ devant celle de l'autre (AcOH, $pK_{H_2O} = -6{,}2$) le pK d'une base non chargée suit la relation (*a*) valable quel que soit le pouvoir dissociant du milieu :

$$pK = \text{cte} - \log C_{AcOH} \quad (a)$$

Limitation par l'acidité du milieu.

AcOH étant un acide plus fort ($pK_{H_2O} = 4{,}75$) que le nitrométhane ($pK_{H_2O} = 10$), les bases sont considérées comme fortes lorsqu'elles sont transformées en acétate. La limite du domaine d'acidité correspond à des concentrations molaires en acétate(*). On place cette limite sur l'échelle d'acidité en déterminant pour un même couple acide-base pK et pK_B (fig. 6) :

$$(-\log C_{HClO_4})_{lim} = pK + pK_B.$$

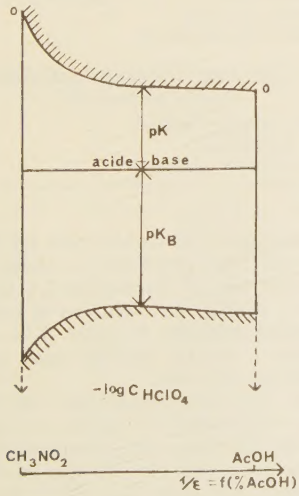

Fig. 6. — Limites du domaine d'acidité.

(*) En milieu peu dissociant, ces limites dépendent de la constante de dissociation de l'acide fort ou de l'acétate utilisé. Il faut donc choisir un même acide fort ($HClO_4$ par exemple) et un même acétate pour tous les milieux.

Comme pour la limite acide, la relation (*b*)

$$pK_B = \text{cte} - \log C_{AcOH} \quad (b)$$

est valable quel que soit le pouvoir dissociant du milieu si elle est appliquée à une base chargée négativement.

Partie expérimentale.

Réactifs.

Solvants.

Le nitrométhane Prolabo était purifié par distillation en présence d'anhydride acétique en excès et d'acide sulfurique, pour neutraliser les impuretés basiques qui distillent en même temps que le nitrométhane. Le rôle de l'anhydride acétique est d'éliminer une partie de l'eau puisqu'en milieu acide, l'anhydride réagit sur l'eau et se transforme en acide acétique. Par distillation, on obtient un mélange nitrométhane-acide acétique en proportion relativement constante (environ 4 à 5 % d'acide acétique) si la concentration initiale de l'anhydride acétique est suffisante. Ce mélange distille à 101 °C et contient de 150 à 400 ppm d'eau.

Une déshydratation plus complète du solvant est obtenue en laissant le solvant séjourner sur sulfate de calcium, selon la méthode utilisée par Serve (7) ou sur résine Dow Desiccant 818 (Baker Chemical). Les produits basiques tels que les tamis moléculaires ne peuvent être utilisés pour déshydrater le nitrométhane par suite de l'instabilité du solvant en milieu basique. Le solvant, conservé dans une colonne remplie de sulfate de calcium ou de résine, était filtré par passage à travers un verre fritté et versé directement dans la cuve de spectroscopie ou de potentiométrie; inférieure à 40 ppm avant addition de réactifs, la concentration de l'eau atteignait habituellement 80 à 100 ppm après les mesures spectrophotométriques ou potentiométriques. La concentration de l'eau était mesurée par la méthode de Karl Fischer.

La proportion d'acide acétique contenu dans le solvant était mesurée soit par chromatographie en phase vapeur, soit par spectrophotométrie. La séparation chromatographique de l'acide acétique et du nitrométhane était faite sur colonne de Rhodorsil 47 V 300 (Rhône Poulenc) à 80 °C. La méthode n'est pas très précise et nécessite un solvant contenant au moins 2 % d'acide acétique, mais présente l'avantage de ne pas être influencée par la présence d'eau, contrairement à la méthode spectrophotométrique. Cette méthode consiste à mesurer le pK d'un indicateur coloré (dichloro-2,4 nitro-6 aniline) après avoir établi la courbe d'étalonnage pK en fonction de la proportion d'acide acétique (fig. 10). Cette méthode est beaucoup plus sensible que la précédente pour des proportions comprises entre 0,5 et 5 %, d'acide acétique mais sa précision reste limitée (5 à 10 %) par suite de l'influence de l'eau sur la valeur du pK.

Autres réactifs.

Les autres réactifs étaient des produits Prolabo ou Touzart et Matignon, utilisés sans purification supplémentaire, à l'exception de :

— perchlorate de lithium anhydre : G. Frederick Smith Co.
— perchlorate de tétraéthylammonium : Eastman Kodak;
— dérivés de l'aniline : Eastman Kodak;

— dichloro-2,4 nitro-6 aniline : préparée selon la méthode de Holleman et Van Haeften (26) : 34,5 g d'*o*-nitraniline sont dissous dans 2 l d'HCl 33 %. On introduit à 15 °C un courant de chlore, ce qui provoque la séparation de flocons jaunes clairs de dichloronitraniline. La réaction est terminée quand la quantité de ceux-ci n'augmente plus, et le courant de chlore ne doit pas être prolongé sous peine de conduire à la formation de goudrons. Après essorage, la solution est neutralisée pour précipiter le restant de la dichloronitraniline. Le précipité est lavé à HCl et dissous dans l'éther. L'éther est lavé à l'eau jusqu'à ce que l'eau devienne incolore. La solution éthérée est évaporée sous vide et le produit obtenu recristallisé dans le cyclohexane.

$t_f = 101$ °C [$t_f = 101$-102 °C d'après (26)].

— $HClO_4$: l'acide perchlorique est déshydraté par addition

d'anhydride acétique qui réagit sur l'eau pour former de l'acide acétique :

$$Ac_2O + H_2O \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} 2\ AcOH.$$

Pour éviter toute acétylation des réactifs, l'anhydride acétique ne doit pas être ajouté en excès. Il nous a semblé que cette réaction n'était pas quantitative, parce que lorsque nous utilisions de l'acide perchlorique déshydraté par des quantités stœchiométriques d'anhydride acétique, nous observions une acétylation partielle des nitranilines. Seule la forme basique des nitranilines absorbe dans le visible, forme acide et acétylée étant incolores. Acétylation et neutralisation acide-base se traduisent donc toutes deux par une diminution de l'absorption, mais on peut distinguer ces deux réactions parce que la réaction d'acétylation est lente et irréversible, tandis que la réaction acide-base est rapide et réversible : par addition d'une base, on doit retrouver la valeur initiale de l'absorption, s'il n'y a pas eu acétylation. Pour éviter toute réaction d'acétylation, il nous a paru nécessaire d'utiliser des quantités d'anhydride acétique légèrement inférieures aux quantités stœchiométriques, et nous avons retenu la valeur suivante, pour l'acide perchlorique Prolabo RP à 65 % (d=1,615) et l'anhydride acétique Prolabo RP :

2,65 cm³ d'Ac_2O pour 1,00 cm³ d'$HClO_4$.

L'anhydride acétique est ajouté lentement, avec précaution, à l'acide perchlorique en refroidissant l'ensemble.

Spectrophotométrie. Potentiométrie.

Nous avons utilisé un spectrophotomètre Beckmann DK2 pour la détermination des longueurs d'onde d'absorption maximum et un spectrophotomètre Jean et Constant pour les mesures de densité optique à longueur d'onde fixe. Pour diminuer les dangers d'hydratation, les solutions étaient préparées en ajoutant directement dans la cuve de mesures contenant le solvant, le colorant et les bases à l'état solide, et l'acide perchlorique à l'aide d'une microburette de Gilmont, capable de délivrer le microlitre.

Les titrages potentiométriques dans le nitrométhane ont été faits à l'aide d'une électrode de verre à remplissage d'acide acétique Tacussel et d'une électrode de comparaison Ag↓/AgAcO↓ en solution dans le mélange nitrométhane-acide acétique 5 %. (Voir résultats expérimentaux.)

Solubilités dans le nitrométhane.

La saturation du solvant en composé étudié était obtenue par agitation sur secoueuse pendant 12 h. Les mesures de solubilités étaient faites par spectroscopie d'absorption ($KMnO_4$) ou d'émission (sels de lithium), par comparaison avec une solution étalon. Les valeurs obtenues dans le nitrométhane dépourvu d'acide acétique dépendent de la teneur en eau du solvant (Tableau II).

TABLEAU II

Influence de l'acide acétique sur la solubilité des composés minéraux dans le nitrométhane.

	Nitrométhane	Nitrométhane + 5 % AcOH	Nitrométhane + 8 % AcOH
$KMnO_4$	non mesurable	8.10^{-3} M	
LiCl	10^{-4} M	8.10^{-3} M	
LiAcO	2.10^{-5} M	7.10^{-3} M	
$H_3PO_4(10^{-1}M)$	non miscible	non miscible	miscible

Résultats expérimentaux.

I. — Échelle d'acidité dans le mélange $MeNO_2$ — AcOH 5 %

Cette échelle a été déterminée par spectrophotométrie et par potentiométrie.

1) *Spectrophotométrie.*

Nous avons déterminé directement les pK de quatre indicateurs colorés par rapport à l'acide perchlorique (tableau III et fig. 7). Seule la forme basique des nitranilines absorbant dans le visible, nous avons utilisé la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption (indiquée par λM dans le tableau III) toutes les fois que le nitrométhane n'absorbait pas à cette longueur d'onde ($\lambda > 390$ mμ). Les formes acide et basique de l'azobenzène absorbent dans le visible, mais à 418 mμ, l'absorption due à la forme basique est faible ($\varepsilon_\lambda = 600$ l.mole^{-1}.cm^{-1}). Il faut en outre opérer à l'abri de la lumière pour cet indicateur, qui est instable en milieu acide.

TABLEAU III. — *pK d'indicateurs colorés.*

Solvant : nitrométhane-acide acétique 5 %-eau 80 ppm.

Indicateur	λ utilisée (mμ)	ε_λ l.mole^{-1}.cm^{-1}	pK ± 0,1
(*a*)	390	1 400	1,2
(*b*)	400	3 600	0,9
(*c*)	410 = λM	4 100	1,45
(*d*)	418 = λM	21 000	4,0

(*a*) dichloro-2,6 nitro-4 aniline (*b*) dinitro-2,4 aniline.
(*c*) dichloro-2,4 nitro-6 aniline (*d*) azobenzène.

Fig. 7. — pK dans le mélange nitrométhane-5 % d'acide acétique de :

a) dichloro-2,6 nitro-4 aniline;
b) dinitro-2,4 aniline;
c) dichloro-2,4 nitro-6 aniline;
d) azobenzène.

L'acide perchlorique est stable dans les mélanges nitrométhane-acide acétique pendant au moins 8 jours, durée de nos expériences : le pK du dinitro-2,4 aniline ne change pas lorsque l'on utilise une solution d'acide fraîchement préparée ou ayant attendu 8 jours. Les solutions de ce même indicateur à moitié acidifié sont stables pendant au moins la même période.

La précision des déterminations est essentiellement limitée par les variations de teneur en eau du solvant, puisque l'eau est une base plus forte que les indicateurs étudiés. Nos mesures ont été effectuées dans un solvant contenant environ 80 ppm ($4,5\ 10^{-3}$ M) d'eau, l'acide perchlorique était déshydraté dans les conditions précises indiquées dans la partie expérimentale. Une telle concentration en eau semble interdire la détermination directe du pK de l'azobenzène (pK = 4,0). Cependant, la confirmation de cette valeur par la détermination indirecte de ce même pK (= 4,2 tableau V) indique que l'eau ne peut être

considérée comme une simple base, puisqu'elle apparaît moins « gênante » que prévu. Une explication par « formation de complexe » avec le solvant a déjà été proposée (25).

Nous avons déterminé de façon indirecte les pK de l'éthanol, de la chloro-4 nitro-2 aniline et de l'acétanilide (tableau V). La basicité de l'éthanol a été déterminée par comparaison avec celles de la dichloro-2,4 nitro-6 aniline et de l'azobenzène, en opérant à l'abri de la lumière dans le second cas.

Le pK de la chloro-4 nitro-2 aniline a été déterminé par comparaison avec celui de l'éthanol. Les équilibres étant longs à atteindre, les mesures ont été effectuées après 10 mn d'attente.

Lors de la détermination du pK de l'acétanilide par comparaison avec celui de la chloro-4 nitro-2 aniline, nous avons observé que les équilibres sont atteints très lentement, ce que nous n'avons pas pu expliquer. Les mesures ont été effectuées après 3 h d'attente (tableau IV).

TABLEAU IV. — *Évolution d'un mélange acétanilide-chloro-4 nitro-2 aniline partiellement acidifié. Variations log |base|/|acide|.*

Temps	0	15 mn	30 mn	1 h	2 h	3 h	4 h	24 h
essai A	−0,56	−0,37	−0,24	−0,14	−0,05	−0,03	−0,03	−0,03
essai B	−0,52	−0,25	−0,16	−0,03	0,02	0,04	0,04	0,04

2) *Potentiométrie.*

Par potentiométrie à une électrode de verre, et en présence d'un électrolyte indifférent, on détermine directement les différences de pK entre deux bases non chargées puisque les potentiels de demi-neutralisation E 1/2 sont liés par la relation :

$$\Delta E\ 1/2 = \alpha \Delta pK$$

α est la pente de l'électrode de verre. Ces déterminations sont relatives et il est nécessaire de connaître le pK d'une base qui sert de base de comparaison. Nous avons choisi l'acétanilide dont nous avions déterminé le pK par spectrophotométrie (pK = 4,2).

Électrode de verre.

Les mesures de pH sont faites à une électrode de verre à remplissage d'acide acétique, solvant qui solvate le proton dans nos mélanges. Il nous a semblé que l'électrode de verre à remplissage aqueux ne fonctionnait pas convenablement : l'électrode atteint lentement son potentiel d'équilibre en milieu basique, et la pente de l'électrode n'a pas la valeur normale de 58 mV/unité de pH, mais est plus élevée (78 mV) comme STREULI l'a remarqué dans le nitrométhane pur (20). Au contraire, une électrode à remplissage d'acide acétique atteint très rapidement son potentiel d'équilibre, même en milieu basique, et la pente de l'électrode de verre a une valeur plus normale, 62 mV, en milieu acide (fig. 8) et en milieu basique, comme en témoigne l'analyse des courbes* de neutralisation de bases

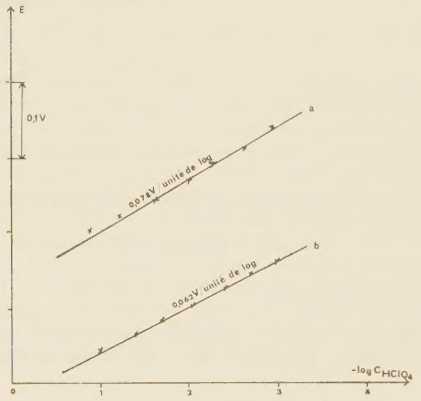

Fig. 8. — Pente des électrodes de verre.

a) à remplissage aqueux;
b) à remplissage d'acide acétique.

TABLEAU V. — pK *de l'éthanol* (E), *de l'acétanilide* (A) *et de la chloro-4 nitro-2 aniline* (*f*).
Solvant : nitrométhane-acide acétique 5 % — eau 80 ppm.
Indicateurs colorés : dichloro-2,4 nitro-6 aniline (*c*), azobenzène (*d*).

Base (*) (molarité)	$HClO_4$ (*) molarité	Indicateur coloré conc. approx.	$\log \frlog{\|base\|}{\|acide\|}$	pK	pK moyen ± 0,15
(E) $1{,}09.10^{-2}$	$8{,}50.10^{-3}$	(*c*) $2{,}5.10^{-4}$	1,00	2,23	
(E) $7{,}95.10^{-2}$	$3{,}98.10^{-2}$	(*c*) $2{,}5.10^{-4}$	1,00	2,30	
(E) $7{,}05.10^{-2}$	$5{,}13.10^{-2}$	(*c*) $2{,}5.10^{-4}$	0,50	2,15	
(E) $4{,}97.10^{-2}$	$1{,}02.10^{-1}$	(*c*) $2{,}5.10^{-4}$	− 0,10	2,25	(E) 2,2
(E) $2{,}15.10^{-2}$	$3{,}90.10^{-4}$	(*d*) 5.10^{-5}	0,20	2,16	
(E) $2{,}15.10^{-2}$	$1{,}10.10^{-3}$	(*d*) 5.10^{-5}	− 0,30	2,12	
(E) $2{,}15.10^{-2}$	$2{,}09.10^{-3}$	(*d*) 5.10^{-5}	− 0,60	2,28	
(E) $8{,}12.10^{-2}$	$2{,}60.10^{-3}$	(*f*) $1{,}5.10^{-4}$	0,06	3,65	
(E) $4{,}20.10^{-2}$	$1{,}07.10^{-3}$	(*f*) $1{,}5.10^{-4}$	− 0,02	3,79	
(E) $2{,}05.10^{-2}$	$0{,}54.10^{-3}$	(*f*) $1{,}5.10^{-4}$	0,04	3,75	(*f*) 3,8
(E) $1{,}70.10^{-2}$	$0{,}54.10^{-3}$	(*f*) $1{,}5.10^{-4}$	− 0,18	3,89	
(E) $8{,}50.10^{-3}$	$2{,}72.10^{-4}$	(*f*) $1{,}5.10^{-4}$	− 0,09	3,80	
(A) $3{,}61.10^{-3}$	$2{,}68.10^{-3}$	(*f*) $1{,}5.10^{-4}$	− 0,02	4,21	
(A) $6{,}86.10^{-3}$	$5{,}24.10^{-3}$	(*f*) $1{,}5.10^{-4}$	− 0,07	4,22	(A) 4,2
(A) $1{,}19.10^{-2}$	$8{,}62.10^{-3}$	(*f*) $1{,}5.10^{-4}$	− 0,03	4,16	

(*) Concentration totale en base ou en acide ajoutés.

TABLEAU VI

Potentiels de demi-neutralisation $E^{1/2}$ *et* pK *de bases non chargées dans le mélange nitrométhane acide acétique 5 %.*

Bases	Électrolyte indifférent 10^{-1} M	Pente mV/pH	E 1/2 mV Réf. E 1/2 acétanilide	pK ou pH des bases fortes
$HClO_4$ 10^{-2} M	$LiClO_4$	62	— 135	2,0
—	Et_4NClO_4	65	— 110	2,4
Acétanilide	$LiClO_4$		0	4,2
—	Et_4NClO_4		0	4,2
Acétamide	$LiClO_4$		53	5,05
—	Et_4NClO_4		55	5,1
Urée	$LiClO_4$	54	98	5,8
p-nitraniline	$LiClO_4$		122	6,2
Caféine	$LiClO_4$		182	7,1
m-nitraniline	$LiClO_4$	64	190	7,3
Antipyrine	$LiClO_4$	57	205	7,5 forte
—	Et_4NClO_4		240	8,1
DMAB	$LiClO_4$	58	225	7,8 forte
—	Et_4NClO_4		325	9,4
Pyridine	$LiClO_4$	58	240	8,1 forte
—	Et_4NClO_4		365	10,1 forte
NaAcO	$LiClO_4$	53	230	7,9 forte
NH_4AcO	$LiClO_4$	55	230	7,9 forte
—	Et_4NClO_4	2 sauts	445	11,4 forte
			325	9,4
Diphényl-guanidine	Et_4NClO_4	2 sauts	435	11,2 forte
			305	9,2 forte

moyennes ou fortes (tableau VI). On a donc la relation :

$$\Delta E = 0{,}062\ \Delta pH.$$

Électrolyte indifférent.

Nous avons utilisé comme électrolyte indifférent $LiClO_4$ 10^{-1} M et Et_4NClO_4 10^{-1} M. Dans le premier cas, la faible solubilité de LiAcO (10^{-2} M) limite le domaine d'acidité à *p*-acétate = 2 et les bases plus fortes que l'antipyrine deviennent fortes.

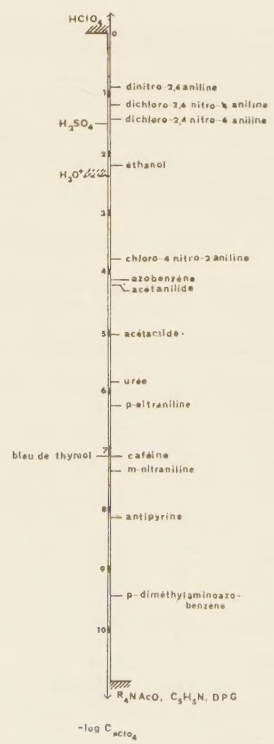

Fig. 9 — Échelle d'acidité dans le mélange nitrométhane-5 % d'acide acétique.

Résultats.

Les résultats obtenus sont rassemblés sur l'échelle d'acidité de la figure 9. Dans le tableau VI, nous avons indiqué pour chaque base son potentiel de demi-neutralisation, par rapport au potentiel de demi-neutralisation de l'acétanilide, la pente de la droite obtenue par analyse de la courbe de titrage (*) et son pK.

La diphénylguanidine et l'acétate d'ammonium présentent deux sauts de potentiels mal définis et peu reproductibles, en présence de Et_4NClO_4. Malgré la concordance des potentiels, l'absence de coloration jaune et l'existence de ce double saut, même si on neutralise ces bases immédiatement après leur mise en solution, semble exclure la présence de la base faible mise en évidence par Chatten (22) puis par Serve (6). Nous n'avons pas pu expliquer la présence de ce double saut. La pyridine ne présente qu'un saut intermédiaire entre les précédents.

II. — **Mélanges de composition variable.**

1) *Limitation par la basicité du solvant (limite acide).*

Comme nous l'avons indiqué dans la partie théorique, nous avons repéré la limite acide du domaine en déterminant le pK d'une base non chargée, la dichloro-2,4 nitro-6 aniline (tableau VII et fig. 10). Nous n'avons pas déterminé expérimentalement ce pK pour les mélanges plus riches que 20 % en acide acétique. On connaissait

(*) Rappelons que dans les milieux dissociants et assimilés, ce qui est notre cas car nous avons opéré en présence d'un électrolyte indifférent, lorsqu'on a neutralisé $(1 - x)C_0$ d'une base par xC_0 d'un acide fort, on doit obtenir des droites de pente 0,058 lorsqu'on trace les courbes $E = f\ [\log (1 - x)]$ pour une base forte et $E = f\ (\log (1 - x)/x)$ pour une base faible.

TABLEAU VII

Limite des domaines d'acidité des mélanges nitrométhane-acide acétique.

% AcOH	pK(DCNA)	$\frac{C_{acide}}{C_{base}}$ (*)	$\frac{C_{acétate}}{C_{perchlorate}}$ (*)	pK_B(DMAB)	Limite basique
0,1	2,7				
0,6	2,35				
1,0	2,15	0,365	0,044 5	1,8	12
1,4		0,58	0,038	1,65	11,6
2,3	1,9	0,615	0,051	1,5	11,4
3,3	1,7	0,81	0,045	1,45	11,2
5,5	1,45	0,48	0,105	1,3	10,8
12	1,0	1,39	0,058	1,1	10,1
20		1,14	0,19	0,65	9,5
30		0,795	0,43	0,45	9,1
50		1,02	0,80	0,1	8,7
75		2,48	0,40	0,0	8,5
100	0,45 d'après (36)	2,34	0,30	0,15	8,6

(*) Ces chiffres représentent un exemple de calcul, les pK indiqués étant la moyenne de 5 essais.

déjà ce pK dans l'acide acétique (36) et Kolling et Lambert (37) ont étudié l'influence de l'addition de 0 à 60 % de nitrométhane. La figure 11 montre que la relation (*a*) où nous confondons activité et concentration

$$pK = cte - \log C_{AcOH}$$

est vérifiée à 0,1 unité de pH près entre 0,5 et 10 % d'acide acétique, un peu moins bien dans les mélanges plus riches en AcOH où il est moins légitime de confondre activité et concentration. Cette vérification confirme que $HClO_4$ est un acide fort dans tous nos mélanges.

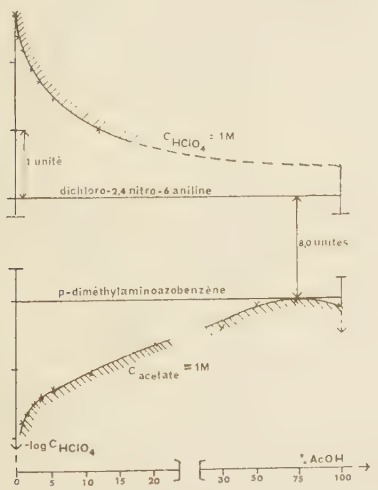

Fig. 10. — Domaine d'acidité des mélanges nitrométhane-acide acétique.

2) *Limitation par l'acidité du solvant (limite basique).*

Nous avons vu dans la partie théorique qu'on obtient la limite basique en déterminant le pK et le pK_B d'un couple acide-base :

$$(-\log C_{HClO_4})_{lim} = pK + pK_B.$$

Nous avons choisi comme couple acide-base, le *p*-diméthylamino-azobenzène (DMAB) et comme base forte, la pyridine qui a un comportement normal dans le mélange contenant 5 % d'AcOH, à l'inverse de la diphénylguanidine et de l'acétate d'ammonium.

On ne connaît le pK que dans l'acide acétique et dans le mélange nitrométhane-acide acétique 5 %. Mais comme dans ces deux milieux, la différence de pK entre le DMAB et la dichloro-2,4 nitro-6 aniline est la même, 8,0 ± 0,15 unités de pH, on peut admettre qu'il en est de même dans les mélanges intermédiaires puisque ces deux bases ne sont pas chargées. On obtient donc pK dans un milieu quelconque en ajoutant 8,0 unités au pK de la dichloro-2,4 nitro-6 aniline (DCNA) :

$$pK = 8,0 + pK\,(DCNA)$$

pK_B est déterminé en mesurant par spectrophotométrie le rapport |acide|/|base| du DMAB dans un mélange tampon acétate de pyridium/perchlorate de pyridinium puisque nous avons défini K_B par la relation :

$$K_B = \frac{C_{acétate} \cdot C_{acide}}{C_{perchlorate} \cdot C_{base}}.$$

En résumé, on détermine la position de la limite basique par la relation (tableau VII et fig. 10) :

$$(-\log C_{HClO_4})_{lim} = 8,0 + pK(DCNA) + pK_B(DMAB).$$

La courbe $pK_B = f(\log C_{AcOH})$ est représentée figure 11. En première approximation, cette courbe est bien une droite comme le prévoit la relation (*b*) rappelée dans la partie théorique :

$$pK_B = cte - \log C_{AcOH} \quad (b)$$

confirmant ainsi que la pyridine est une base forte. Cette relation est valable à la fois pour les bases non chargées et les bases chargées négativement, dans les milieux peu dissociants mais solvatants, car la constante diélectrique n'a en pratique que peu d'influence sur la force relative des bases et des acides non chargés. En revanche, nous n'avons pas pu expliquer pourquoi cette relation est le mieux vérifiée dans les milieux les plus dissociants ($\varepsilon > 30$),

milieux dans lesquels les variations de constante diélectrique devraient intervenir sur le pK relatif entre AcOH (acide non chargé) et le DMAB (base non chargée), annulant ainsi l'influence de la variation de concentration de AcOH.

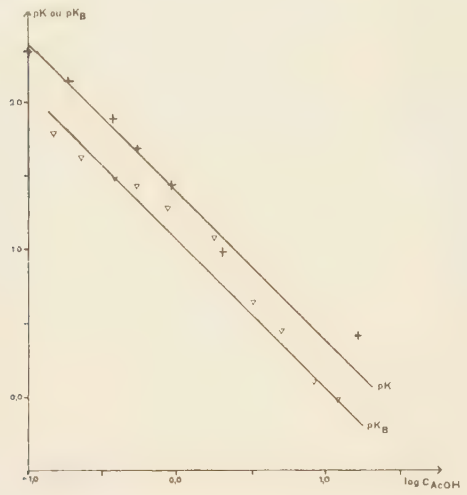

Fig. 11. — Influence de la concentration en acide acétique sur pK ou pK_B.

3) *Acides non chargés.*

Nous avons déterminé dans des milieux de composition variable, les pK de trois acides HA non chargés, H_3PO_4, H_2SO_4 et bleu de thymol, par rapport à des bases B non chargées. A ces pK, nous avons ajouté, dans le tableau VIII, la pente a des droites

$$\log |\text{acide}|/|\text{base}| = f(-\log C_{HA}).$$

Discussion.

I. — *Diagramme* pK-1/ε.

Pour établir le diagramme pK-1/ε défini dans le rappe théorique, nous avons classé la dichloro-2,4 nitro-6 aniline au même niveau sur toutes les échelles (fig. 12). Cette base est donc figurée par une droite parallèle à l'axe des abscisses et tous les autres couples acides-bases ont été classés par rapport à celle-ci. Pour les échelles d'acidité, nous avons utilisé :

1) *Pour le nitrométhane*, l'échelle établie dans la première partie de ce mémoire (fig. 2).

2) *Pour l'acide acétique*, l'échelle établie par G. Charlot et B. Trémillon (35, 36) à l'aide des nombreux résultats publiés. Nous n'avons pas placé comme eux l'acide phosphorique au niveau de l'urée, mais entre l'acétamide et la thioflavine, position qui correspond mieux aux valeurs prévisibles à partir des échelles *p*NaAcO et *p*-(NN-diéthylaniline). Par comparaison avec les échelles de pH_2SO_4, de pH_3PO_4 et avec les valeurs que nous avons nous-mêmes déterminées, nous avons classé la *p*-nitraniline à $pHClO_4 = 5,2$ et la *m*-nitraniline à $pHClO_4 = 6,0$. Nous n'avons pas non plus retrouvé tout à fait le résultat prévisible pour le pK de la réaction bleu de thymol-antipyrine; cet écart de une unité de pK n'a pu être expliqué.

3) L'échelle établie dans le mélange contenant 5 % d'AcOH (fig. 9).

4) Les résultats obtenus dans les mélanges de composition variée (fig. 10 et tableaux VII et VIII). Pour les bases non chargées, nous ne connaissions leur pK que dans l'acide acétique, le nitrométhane pur et le mélange à 5 % sauf pour les bases suivantes : dichloro-2,4 nitro-6 aniline et chloro-4 nitro-2 aniline, *p*-nitraniline et *m*-nitraniline. La détermination de la force relative de ces bases dans des milieux de composition variée (tableau VIII) confirme que la basicité relative des bases non chargées se conserve quelle que soit la constante diélectrique. Nous avons admis qu'il en est de même pour les autres bases non chargées, qui sont figurées par des droites. La position

TABLEAU VIII

pK *d'acides non chargés dans les mélanges nitrométhane-acide acétique.*

Acides	H_2SO_4		H_2SO_4		H_3PO_4		H_3PO_4		BT
Bases	DCNA		CNA		*p*NA		*m*NA		AP
% AcOH	pK	*a*	pK	*a*	pK	*a*	pK	*a*	pK
100	— 0,35	2,8	1,65	1,0	1,2	1,0	2,0	1,0	0,4
75			1,65	1,0	1,2	1,0	2,05	1,0	0,4
50			1,8	1,0	1,4	1,0	2,15	1,0	0,4
30			1,85	1,0	1,5	1,0	2,15	1,0	0,35
20			1,90	1,0	1,65	1,0	2,15	1,4	0,0
13			2,0	1,0	1,7	1,4	2,15	1,4	— 0,1
10	0,4				1,85	1,4	2,25	1,4	
8			2,2	1,0					— 0,1
5	0,7	2,0	2,25	1,1	H_3PO_4 n'est plus miscible				
3			2,4	1,25					— 0,45

Abréviations : a : pente des droites $\log \frac{|\text{base}|}{|\text{acide}|} = f(-\log C_{HA})$; CNA : chloro-4 nitro-2 aniline; *p*NA : *p*-nitraniline; *m*NA : *m*-nitraniline; BT : bleu de thymol; AP : antipyrine; DMAB : *p*-diméthylaminoazobenzène; DCNA : dichloro-2,4 nitro-6 aniline.

des acides non chargés a au contraire été déterminée expérimentalement par rapport à une ou deux bases non chargées dans différents milieux.

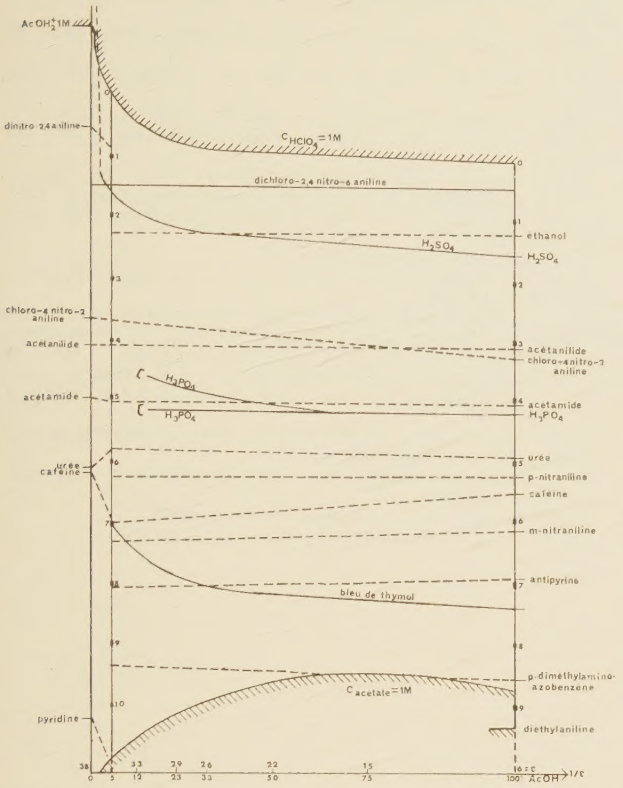

Fig. 12. — Diagramme pK-1/ε dans les mélanges nitrométhane-acide acétique.

II. — *Discussion.*

Le diagramme pK — 1/ε représenté figure 12 permet de tirer des conclusions concernant 1° l'influence de la constante diélectrique ε sur la force relative des acides et des bases non chargées; 2° le pouvoir solvatant des mélanges nitrométhane-acide acétique; 3° l'étendue du domaine d'acidité de ces mélanges.

1° *Force relative des acides et des bases non chargés.*

On sait que les variations de constante diélectrique ne modifient pas, en principe, la force relative des bases B non chargées, ce que confirme la figure 12. On peut ajouter qu'en milieu peu dissociant, il en est de même pour les acides HA et les bases B non chargées : moins de 0,3 unité de pK lorsque ε varie de 6 à 26. Au-delà, l'accroissement de ε entraîne une augmentation de la force des acides HA. Ceci provient sans doute à la fois de l'amélioration du pouvoir dissociant du milieu, et de l'association plus grande des acides. Ce dernier point est surtout sensible pour les faibles proportions d'acide acétique.

2° *Pouvoir solvatant des mélanges.*

Il est connu que l'addition de faibles quantités d'un solvant donnant des liaisons hydrogène énergiques, l'eau ou l'acide acétique, à un solvant aprotique (1) tel que le nitrométhane améliore le pouvoir solvatant du milieu. On observe effectivement une augmentation sensible de la solubilité des substances minérales (tableau II) et une diminution de l'association des acides (tableau VIII). L'addition de 5 % d'acide acétique restitue un comportement normal à H_2SO_4, acide qui se comporte comme un trimère dans le nitrométhane. Confirmant notre observation, Serve et Cauquis ont constaté que l'addition d'acide acétique (6) ou d'eau (7) au nitrométhane rend plus rapide la réduction électrochimique de H_2SO_4, beaucoup moins associé en présence de faibles quantités d'un solvant très solvatant.

3° *Domaine d'acidité des mélanges.*

Cette amélioration du pouvoir solvatant est obtenue normalement aux dépends de l'inertie du milieu puisque l'acide acétique est un solvant plus acide et plus basique que le nitrométhane. En réalité, la comparaison des échelles d'acidité montre que cet inconvénient reste faible, du moins pour les milieux acides. En effet, en tenant compte de la basicité du nitrométhane ($pK_{H_2O} = -12{,}0$) et de sa concentration en lui-même (17 M), il est théoriquement possible d'atteindre, dans le nitrométhane pur, des milieux correspondants à $pK_{H_2O} = -10{,}8$. Les meilleurs résultats obtenus jusqu'à présent sont dus à Van Looy et Hammett qui ont obtenu pour H_2SO_4 1 M : $H_0 = -7{,}2$. Pour notre part, nous avons obtenu avec $HClO_4$ 1 M dans le mélange contenant 1 % d'acide acétique $pK_{H_2O} = -5{,}6$. Dans le mélange contenant une proportion encore plus faible, mais variable d'AcOH, obtenu en utilisant $HClO_4$ 1M en solution dans AcOH, (voir annexe expérimentale, déshydratation de $HClO_4$), sans addition préalable de AcOH au nitrométhane, nous avons atteint $pK_{H_2O} = -6{,}2$. Rappelons que $HClO_4$ 1 M hydraté ne permet d'atteindre que $pK_{H_2O} = -3$ (6,20).

Vers les milieux basiques, nous avons rappelé dans la première partie de ce mémoire, que l'étendue du domaine d'acidité du nitrométhane pur dépend des conditions opératoires : en opérant rapidement, on peut atteindre des milieux assez basiques, mais une lente transformation des bases en un composé inconnu, remarqué par Chatten (22) puis par Serve (6) finit par limiter le domaine au niveau des bases relativement faibles : environ $pK_{H_2O} = 4$, soit une diminution de 13 unités.

D'après Serve, cette base inconnue serait un peu plus faible que les ions AcO^- dans le nitrométhane pur (1 à 2 unités). Nous n'avons pu mettre en évidence la présence de cette base dans les mélanges nitrométhane-acide acétique. Même en tenant compte de la concentration de l'acide acétique dans les mélanges, la présence de cet acide ne diminue donc pratiquement pas l'étendue réelle du domaine d'acidité du nitrométhane, lorsque l'on tient compte de l'instabilité des bases. Mais pour de simples dosages où une expérimentation rapide permet d'atteindre un état de faux équilibre, il est évident que la présence d'acide acétique limite considérablement le domaine.

Remerciements.

L'auteur remercie M. le Professeur Charlot qui a assumé la direction de ce travail et Mme Badoz-Lambling qui, par ses nombreux conseils, a suivi de particulièrement près ces recherches.

L'auteur remercie également M. Serve qui a bien voulu lui communiquer ses résultats personnels et procéder à des échanges de vues très profitables.

Bibliographie.

(1) A J. Parker, *Quart. Rev.*, 1962, **16**, 163.
(2) V. Plichon, Thèse de Doctorat, Paris, 1966. Enregistrée au CNRS sous le n° 1139.
(3) J. Badoz-Lambling et V. Plichon, *Bull. Soc. chim.* 1963, p. 1014.
(4) V. Plichon, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 282.

(5) V. Plichon, J. Badoz-Lambling et G. Charlot, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 287.
(6) D. Serve, Communication personnelle.
(7) G. Cauquis et D. Serve, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 302.
(8) R. J. Gillespie et C. Solomons, *J. chem. Soc.*, 1957, p. 1796.
(9) D. Turnbull et S. H. Maron, *J. amer. chem. Soc.*, 1943, **65**, 212.
(10) G. W. Wheland et J. Farr, *J. amer. chem. Soc.*, 1943, **65**, 1433.
(11) H. Feuer, C. Savides et C. N. Rao, *Spectrochim. Acta*, 1963, **19**, 431.
(12) J. D'ans et H. Gold, brevet Ger., 1099, 537, (1961), *Chem. Abstr.*, **55**, 27005 *b*.
(13) E. W. Miller, A. P. Arnold et M. J. Astle, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 3971.
(14) R. M. Corelli, *Ann. Chim. Applicata*, 1949, **39**, 588.
(15) P. J. Elving et J. Lakritz, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 3217.
(16) D. J. Morgan, *J. org. Chem.*, 1962, **27**, 4646.
(17) Y. Pocker, *J. chem. Soc.*, 1960, p. 1292.
(18) M. Hlasko et E. Michalski, *Roczniki. Chem.*, 1926, **6**, 534.
(19) C. P. Wright, D. M. Murray-Rust et Sir M. Hartley, *J. chem. Soc.*, 1931, p. 199.
(20) C. A. Streuli, *Anal. Chem.*, 1959, **31**, 1652, et 1960, **32**, 985.
(21) H. Van Looy et L. P. Hammett, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 3872.
(22) L. G. Chatten et L. E. Harris, *Anal. Chem.*, 1962, **34**, 1495 ;— L. G. Chatten, M. Pernarowski et L. Levi, *J. Amer. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, 1955, **44**, 332.
(23) R. M. Corelli, *Aerotechnica*, 1950, **30**, 32; *Chem. Abstr.*, **46**, 3370 *e*.
(24) A. E. Skarzec et N. F. Murphy, *Ind. Engng. Chem.*, 1954, **46**, 2245.
(25) J. D. Voorhies et E. J. Schurdak, *Anal. Chem.*, 1962, **34**, 939.
(26) Holleman et Van Haeften, *Rec. Trav. chim.*, 1921, **40**, 67.
(27) G. R. Haugen et H. L. Friedman, *J. phys. Chem.*, 1963, **67**, 1757.
(28) C. C. Addison et coll., *J. chem. Soc.*, 1960, p. 4308.
(29) L. Garwin et A. N. Mison, *Ind. Engng. Chem.*, 1949, **41**, 2298.
(30) I. Reichel et R. Vilceanu, *Chem. Abstr.*, **55**, 11357 *a*.
(31) H. J. Emeleus et G. S. Rau, *J. chem. Soc.*, 1958, p. 4245.
(32) P. Gagnaux, D. Janjic et B. P. Susz, *Helv. chim. Acta*, 1958, **41**, 1322.
(33) Voir partie expérimentale.
(34) C. W. Hœrr, R. S. Sedgwick et A. W. Ralston, *J. org. Chem.*, 1946, **11**, 603.
(35) G. Charlot et B. Trémillon, Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus (Gauthier-Villars, éd. Paris, 1963).
(36) B. Trémillon, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 1940 ; — M. Lapidus, M. Lucas et B. Trémillon, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 1949.
(37) O. W. Kolling et J. L. Lambert, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 170.
(38) O. W. Kolling, K. K. O'Hara, et T. L. Stevens, *Trans. Kansas Acad. Sci.*, 1963, **66**, 435.
(39) J. Badoz-Lambling et G. Demange-Guérin, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 1354.
(40) D. Bauer, *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 3302.
(41) J. Desbarres, *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 3240

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*. Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917 3e trimestre 1967.
Masson et Cie éditeurs, Paris. *Imprimé en France.*